

Fritz Wiloth und Erich Schindler

Zur thermischen Zersetzung von Nylon 66, II¹⁾

Thermolyse von 2-[n-Hexylimino]-cyclopentan-carbonsäure-(1)-n-hexylamid Isocyanatabspaltung aus α -Carbamoyl-cyclopentanoniminen

Aus dem Forschungsinstitut Obernburg/Ufr. der AKZO Research a. Engineering N.V.

(Eingegangen am 9. Oktober 1969)

2-[n-Hexylimino]-cyclopentan-carbonsäure-(1)-n-hexylamid (**5**) spaltet bei höheren Temperaturen in einer Gleichgewichtsreaktion in die Komponenten n-Hexyl-cyclopentyliden-amin (**6**) und n-Hexylisocyanat auf, die ihrerseits bei tiefer Temperatur reversibel zum Vinylharnstoff **7** reagieren.

Thermal Degradation of Nylon 66, II¹⁾

Thermolysis of *N*-n-Hexyl-2-(n-hexylimino)cyclopentane-1-carboxamide. Elimination of Isocyanate from α -Carbamoylcyclopentanamines

At higher temperatures *N*-n-Hexyl-2-(n-hexylimino)cyclopentane-1-carboxamide (**5**) decomposes in an equilibrium reaction to form cyclopentylidene-*n*-hexylamine (**6**) and *n*-hexylisocyanate. At lower temperatures the latter compounds reversibly react with each other to form the vinylurea **7**.

Die thermische Beständigkeit von Nylon 66 ist nach Angaben der Literatur²⁻⁴⁾ und nach eigenen Untersuchungen erheblich kleiner als beispielsweise die von Nylon 6 und von Poly-hexamethyldiamin-sebacat. Vieles spricht dafür³⁻⁷⁾, daß die relativ größere Unbeständigkeit von Nylon 66 ihre Ursache in der Ringschlußtendenz des Adipinsäurebausteines zu Cyclopentanoderivaten hat, die sich nicht nur an der CO₂H-Endgruppe, Gl. (1a), sondern eigenen Befunden nach insbesondere auch zwischen vicinalen Kettenamidgruppen⁸⁾ auswirken kann, Gl. (1b):

¹⁾ Als I. Mitteil. soll gelten: F. Wiloth und E. Schindler, Chem. Ber. **100**, 2373 (1967).

²⁾ G. Meacock, J. appl. Chem. **4**, 172 (1954).

³⁾ B. Kamerbeek, G. H. Kroes und W. Grolle, The Society of Chemical Industry, Monograph **13**, 357 (1961).

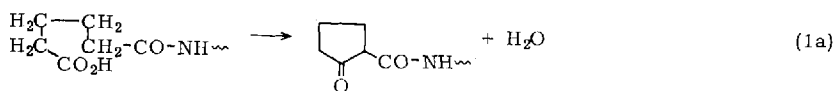
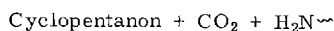
⁴⁾ G. H. Kroes, Dissertat., Techn. Hochschule, Delft, Holland, 1963.

⁵⁾ J. Goodman, J. Polymer Sci. **13**, 175 (1954).

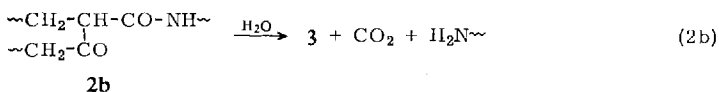
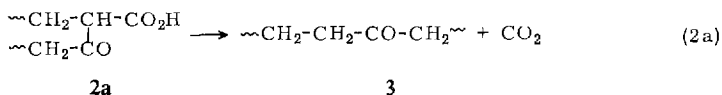
⁶⁾ H. Hopff, Kunststoffe **42**, 428 (1952).

⁷⁾ B. G. Achhammer, F. W. Reinhart und G. M. Kline, J. appl. Chem. **1**, 301 (1951).

⁸⁾ Vgl. hierzu auch eine Diskussionsbemerkung von J. C. Twilley in l. c.³⁾.

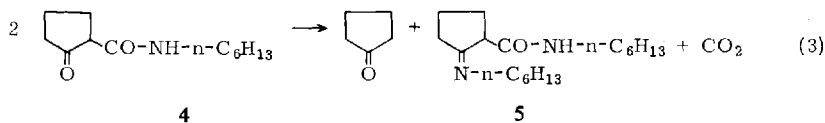
**1**

Die Reaktion (1b) stellt eine Kettenspaltung an Amidgruppen unter Bildung einer Cyclopentanon-Endgruppe und einer Amino-Endgruppe dar. Tatsächlich beobachtet man in der Endstufe der Nylon-66-Kondensation mit zunehmender Reaktionszeit, besonders bei der Reaktion in geschlossenen Gefäßen, einen Abfall der Lösungsviskosität unter zeitlich nahezu linearem Anstieg der titrierbaren basischen Gruppen⁹⁾. Auch die entsprechenden intermolekularen Reaktionen kann man nicht ausschließen. Sie führen nicht nur bei Nylon 66 primär zu verzweigt-kettigen β -Keto-carbonsäuren bzw. deren Amidn vom Typus **2**, die zunächst nach bekannten Reaktionen weiter reagieren können, Gl. (2a) und (2b):



Dementsprechend ist z. B. in thermisch geschädigtem Poly- ϵ -capronamid 1,11-Diamino-6-oxo-undecan nachweisbar⁴⁾.

An Modellsubstanzen ist in der I. Mitteilung gezeigt worden, daß β -Keto-carbonsäureamide (**1**, **2b**) darüber hinaus auch in Abwesenheit von Wasser thermisch unbeständig sind und schon bei etwa 175° unter CO₂-Abspaltung in Keton und die Schiffsche Base des eingesetzten Ketoamides zerfallen:

**4****5**

Mit Ausnahme der Reaktion (2a) würden die aufgeführten Reaktionen das Auftreten von Cyclopentanon und CO₂ im Molverhältnis 1 : 1 erwarten lassen. In Wirklichkeit wird Cyclopentanon als solches nur in relativ kleiner Menge gefunden⁴⁾. Schon aus den Untersuchungen von Goodman^{5, 10)} sowie von Edgar und Johnson¹¹⁾ an

⁹⁾ Über eingehende Untersuchungen hierzu werden wir in einer weiteren Mitteilung berichten.

¹⁰⁾ J. Goodman, J. Polymer Sci. **17**, 587 (1955).

¹¹⁾ O. B. Edgar und D. H. Johnson, J. chem. Soc. [London] **1958**, 3925.

Modellamiden läßt sich schließen, daß darin nicht notwendig ein Widerspruch liegen muß, weil das Cyclopentanon in teilweise recht komplizierte Derivate übergehen kann.

Um den Verbleib des Cyclopentanons zu klären, waren weitere Untersuchungen an Modellsubstanzen erforderlich.

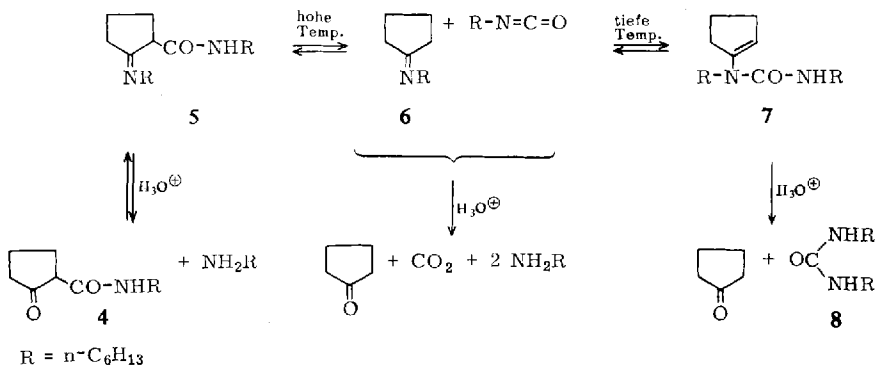
2-[n-Hexylimino]-cyclopentan-carbonsäure-(1)-n-hexylamid (**5**) erwies sich bei etwa 175° als relativ beständig¹⁾. Da bei der thermischen Zersetzung von Nylon 66 im Spätstadium der Kondensation pro Mol **1** (Modellsubstanz **4**) zugleich 1 Mol Amin frei wird, besteht die Möglichkeit, daß **1** zum Teil auch direkt in seine Schiffsche Base (Modellsubstanz **5**) übergeführt wird. Um das weitere Schicksal dieser Schiff-schen Basen von β -Keto-carbonsäureamiden zu klären, wurde deren Thermolyse an der Modellsubstanz **5** untersucht.

Destillative Thermolyse

Wurde **5** bei 10 Torr auf 210–220° erhitzt, so ließ sich bei einer Dampftemperatur von 110–120° innerhalb von 30–45 Min. ein farbloses Öl abdestillieren, das in der Vorlage unter leichter Selbsterwärmung deutlich zähflüssiger wurde. Das frische Destillat besaß den Geruch von n-Hexylisocyanat und verfärbte sich an der Luft gelb; das IR-Spektrum wies bei 2260/cm die Isocyanatbande auf.

Weder das Destillat noch der Destillationsrückstand enthielten Dihexylharnstoff (**8**). Nach saurer Verseifung ließen sich sowohl aus dem Destillat als auch aus dem Rückstand n-Hexylamin, **8**, Cyclopentanon und **4** isolieren. NH₃ und Dihexylamin waren nicht anwesend. Wurden das Destillat und der Rückstand nach 24 Std. bei Raumtemperatur verseift, so fand sich im Destillat die Hexylaminmenge stark verringert und der Gehalt an **8** und **4** erhöht, während die Zusammensetzung des Destillationsrückstandes im wesentlichen unverändert geblieben war. Die in Tab. 1 aufgeführten Ergebnisse führten zur Aufstellung des Reaktionsschemas 1, in das die Verseifungsreaktionen mit aufgenommen sind.

Reaktionsschema 1



Die in Tab. 1 mit aufgeführten Werte für $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ vor der Verseifung sind auf Grund des Reaktionsschemas 1 berechnet als halber Wert der n-Hexylamin-Differenz nach Verseifung, sofort und nach 24 Std.

Tab. 1. Destillative Thermolyse von **5** bei 210–220° und 10 Torr.
Ergebnisse in Äquivv. pro Mol eingesetztes **5**

Einwaage 12.00 g	Verseifung sofort (Äquivv.)	Verseifung nach 24 Stdn. (Äquivv.)
<i>Destillat</i> (7.715 g)		
n-Hexylamin	0.490	0.162
Dihexylharnstoff 8	0.335	0.477
Ketoamid 4	0.068	0.134
Cyclopentanon	0.497	0.462
–NH-Hex-Gruppen	1.228	1.250
C ₅ -Ringe	0.565	0.596
–NCO vor der Verseifung (ber.)	0.164	
Stoffsumme	96.4 Gew.-%	101.7 Gew.-%
<i>Destillationsrückstand</i> (4.285 g)		
n-Hexylamin	0.284	0.303
Dihexylharnstoff 8	0.011	0.008
Ketoamid 4	0.355	0.358
Cyclopentanon	0.023	0.011
–NH-Hex-Gruppen	0.661	0.677
C ₅ -Ringe	0.378	0.369
–NCO vor der Verseifung (ber.)	0.00	
Stoffsumme	102.9 Gew.-%	103.7 Gew.-%
<i>Insgesamt wiedergefunden:</i> 11.844 g; 12.293 g		
–NH-Hex-Gruppen	1.889	1.927
C ₅ -Ringe	0.943	0.965
Stoffsumme	98.7 Gew.-%	102.4 Gew.-%

Demnach zerfällt **5** bei 210–220° in die beiden flüchtigen Produkte n-Hexyl-cyclopentyliden-amin (**6**) und n-Hexylisocyanat, die bei Raumtemperatur rasch größtenteils zu *N,N'*-Dihexyl-*N*-[cyclopenten-(1)-yl]-harnstoff (**7**), zu einem kleinen Teil aber anscheinend auch zu **5** reagieren. Der im Sumpf verbleibende Anteil ist im wesentlichen unverändertes **5**, u. a. mit einem geringen Gehalt an **7**.

Bei einem weiteren Versuch wurde die Vorlage mit Benzylamin beschickt und das Hexylisocyanat durch die Bildung von *N*-Hexyl-*N'*-benzyl-harnstoff neben **8** nachgewiesen.

Hexylisocyanat zerfällt bei saurer Verseifung glatt in Hexylamin und CO₂. Da ferner aus **7** bei entsprechend vorsichtiger Verseifung kein Hexylamin gebildet wird, ließ sich die Bildung des Vinylharnstoffes **7** aus den Komponenten **6** und Hexylisocyanat bei Raumtemperatur recht einfach verfolgen. Außer Hexylamin wurden auch Dihexylharnstoff und das auch bei Raumtemperatur gebildete **5** in Gestalt von **4** nach Verseifung quantitativ bestimmt, während Cyclopentanon nur qualitativ nachgewiesen wurde (Tab. 2).

Wurde der Vinylharnstoff **7** auf 180–185° erhitzt, so wurde in guter Ausbeute **5** erhalten.

Tab. 2. Reaktion zwischen je 1 Mol n-Hexyl-cyclopentyliden-amin (**6**) und Isocyanat bei Raumtemperatur. Gefundene Stoffmengen nach Verseifung in Mol

Reaktionszeit	n-Hexylamin	Dihexylharnstoff	Ketoamid 4	Summe der —NH-Hex-Reste (Kontrolle)
10 Min.	0.941	0.435	0.046	1.86
1.5 Std.	0.239	0.730	0.108	1.81
3 Std.	0.165	0.820	0.175	1.98
20 Std.	0.315	0.716	0.184	1.93

Die erhaltenen Ergebnisse bilden eine gute Bestätigung für das Reaktionsschema 1, das mit Befunden von *Chupp* und *Weiss*¹²⁾ bei Cyclohexylidenaminen und speziell deren Reaktion mit Isothiocyanaten sowie mit Befunden von *Love* und *Moore*¹³⁾ über die Bildung und das thermische Verhalten von Vinylharnstoffen gut übereinstimmt. Die Reaktion von Cyclopentanon-enaminen mit Di-isocyanaten zu polymeren Enamin-amiden und deren geringe thermische Beständigkeit wurden von *Daly* und *Kern*¹⁴⁾ beschrieben.

Thermolyse in geschlossenen Röhren

Um das thermische Verhalten von **5** bei Temperaturen von Nylon-66-Schmelzen zu überprüfen, wurde die Thermolyse auch bei höheren Temperaturen in geschlossenen Röhren untersucht.

Obgleich sich schließlich herausstellte, daß die Thermolyse von **5** im Prinzip denselben Verlauf nimmt, wiesen einige interessante zusätzliche Befunde ein komplizierteres Gesamtreaktionsbild aus.

Zunächst zeigte sich, daß bei 220° innerhalb von 90 Min. eine Reaktion noch kaum eingetreten war. Das Ergebnis läßt darauf schließen, daß das Gleichgewicht zwischen **5** und **6** + Isocyanat bei hohen Temperaturen fast vollständig auf der Seite von **5** liegt, ein rascher Umsatz im Sinne der Aufspaltung aber erreicht wird, wenn man die Spaltprodukte entweder durch Abdestillieren entfernt oder chemisch abfängt. Die weiteren Untersuchungen wurden daher bei 250–270° und teilweise auch in Gegenwart von zugesetztem n-Hexylamin durchgeführt.

Die Reaktionsprodukte waren mehr oder weniger braun verfärbt, gaben eine positive Ehrlich-Reaktion mit *p*-Dimethylamino-benzaldehyd und enthielten nach Abkühlen Feststoffe. Überraschenderweise trat auch ohne Zugabe von Hexylamin schon in den noch unverseiften Reaktionsprodukten Dihexylharnstoff (**8**) auf. Bei einem Thermolyseversuch von **5** bei 250° wurde ohne Zugabe von Hexylamin während 90 Min. eine Ausbeute von 41 Mol-% **8** vor der Verseifung erhalten.

An weiteren Reaktionsprodukten traten neben undefinierten Stoffen NH₃ und (nach Verseifung) in 2.5-Stellung substituierte, insbesondere hexylierte Cyclopentanone auf, analoge Produkte wie sie *Edgar* und *Johnson*¹¹⁾ bei Thermolyseversuchen mit dem System Cyclopentanon/n-Butylamin gefunden haben.

¹²⁾ *J. P. Chupp* und *E. R. Weiss*, *J. org. Chemistry* **33**, 2357 (1968).

¹³⁾ *S. J. Love* und *J. A. Moore*, *J. org. Chemistry* **33**, 2361 (1968).

¹⁴⁾ *W. H. Daly* und *W. Kern*, *Makromolekulare Chem.* **108**, 1 (1967).

Tab. 3. Thermolyse von **5** in Gegenwart von n-Hexylamin, 4 Stdn. bei 270° in geschlossenen Röhren. Ergebnisse nach Verseifung in Mol pro Mol **5**

Ver- suche Nr.	Hexyl- amin (Mol)	NH ₃ (Mol)	Dihexyl- harnstoff (8) (Mol)	2.5- disubstit. Cyclo- pentanone (Mol*)	nicht iden- tifierte Stoffe (Gew.- %**))	insgesamt wieder- gefunden (Gew.- %**))
a) 1 Mol 5 ohne Zugabe von Hexylamin						
1	0.208	0.258	0.244	0.182	43.8	87.0
2	0.276	0.233	0.253	0.179	42.1	87.9
b) 1 Mol 5 + 1 Mol Hexylamin						
3	0.455	0.587	0.729	0.308	16.2	92.1
4	0.515	0.559	0.709	0.289	19.0	93.9
c) 1 Mol 5 + 3 Mol Hexylamin						
5	1.67	1.12	0.894	0.570	4.7	94.3
6	1.74	1.19	0.924	0.596	4.8	98.1

*¹) Berechnet als Di-n-hexyl-cyclopentanone. Bei einem weiteren Versuch ohne Zugabe von Hexylamin wurden die Ketone gaschromatograph. analysiert mit dem Ergebnis 81 Mol-% 2.5-Dihexyl-cyclopentanone und 19 Mol-% 2-Hexyl-5-cyclopentyl-cyclopentanone.

²) Bezogen auf die Gesamteinwaage an **5 + Hexylamin.

Die Ergebnisse einer Versuchsreihe zur Thermolyse von **5** ohne und in Gegenwart von 1 und 3 Mol n-Hexylamin, bei der die Reaktion im Hinblick auf die bei Nylon 66-Schmelzen auftretenden höheren Temperaturen bei 270° (4 Stdn.) ausgeführt wurde, finden sich in Tab. 3.

Eine gesonderte Untersuchung des thermischen Verhaltens von n-Hexyl-cyclopentyliden-amin zeigte¹⁵⁾, daß sowohl die Bildung von Dihexylharnstoff als auch die der weiteren Produkte auf eine Sekundärzersetzung von **6** zurückzuführen ist. Sie beginnt mit einer Dimerisierung¹⁶⁾ von **6** zu n-Hexyl-[2-cyclopentyliden-cyclopentyliden]-amin unter Abspaltung von n-Hexylamin, das teils mit dem vorhandenen Isocyanat zum Harnstoff und teils unter Mitwirkung des Dimeren letzten Endes **6** unter NH₃-Abspaltung in den 2.5-Stellungen des Cyclopentylidenringes hexyliert. Daher wird bei Zugabe von n-Hexylamin nicht nur die Ausbeute an **8** sondern auch die an NH₃ und hexylierten Cyclopentanonverbindungen entsprechend erhöht.

Darüber hinaus zeigen die Daten der Tab. 3, daß mit zunehmendem Hexylamin-gehalt die Menge der nicht identifizierten Stoffe stark zurückgeht und der Reaktionsablauf entsprechend übersichtlicher wird. Mit 3 Mol Hexylamin kann nahezu das gesamte absplaltbare Isocyanat als **8** gefaßt werden. Mit zunehmender Menge an Hexylamin entspricht die Anzahl der gebildeten Mole NH₃ immer genauer der Anzahl der an Cyclopentylidenringen eingetretenen Substituenten. Der stets relativ große Verlust an C₅-Ringen weist auf die Bildung von Hexylamin durch „Dimerisierung“ von **6** hin, das Abnehmen dieses Verlustes mit zunehmender Menge des zugesetzten Hexylamins zugleich auf den bekannten reversiblen Charakter dieser Reaktion.

¹⁵⁾ Über die Thermolyse von **6** werden wir in einer weiteren Mitteilung ausführlich berichten.

¹⁶⁾ R. Tiollais und H. Guillermin, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **236**, 1798 (1953); W. S. Emerson, P. D. Ritchie und A. E. Wright, J. Amer. chem. Soc. **63**, 872 (1941); W. C. Bain, S. M. Hess und F. C. Uhle, J. chem. Soc. [London] **1964**, 1454.

Unter Hinzunahme der geschilderten Sekundärreaktionen von **6** läßt sich also nicht nur auch die Thermolyse von **5** im geschlossenen Rohr auf der Basis des Reaktionsschemas 1 befriedigend verstehen, sondern es ergeben sich zugleich bemerkenswerte Hinweise über den Verbleib des Cyclopentanons und die Bildung von NH_3 in einer überraschenden Reaktion.

Für die Genehmigung zur Veröffentlichung der vorliegenden Arbeit möchten wir dem Vorstand der AKZO Research a. Engineering N. V., Arnhem, Holland, auch an dieser Stelle unseren besonderen Dank zum Ausdruck bringen. Herrn Kessler danken wir für die sorgfältige Durchführung der Versuche.

Beschreibung der Versuche

Alle Schmp. sind unkorrigiert. UV-Spektren wurden mit dem Zeiß-Spektralphotometer PMR 2, IR-Spektren mit dem Perkin-Elmer Modell 521 nach der Ölfilm-Methode aufgenommen.

2-[*n*-Hexylimino]-cyclopentan-carbonsäure-(1)-*n*-hexylamid (**5**): 15.47 g (73 mMol) Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-*n*-hexylamid (**4**)¹⁾ wurden mit 7.77 g (77 mMol) *n*-Hexylamin nach Norton¹⁷⁾ in etwa 100 ccm siedendem Benzol in einer Kreislaufapparatur¹⁸⁾ unter Stickstoff umgesetzt (4 Stdn.). Das gebildete Wasser wurde über Blaugel ausgekrist. Nach Abziehen des Benzols (kurzzeitig bis 100° bei 12 Torr) verblieb ein farbloses Öl, das um 0° erstarrte und aus tiefgekühltem Petroläther in farblosen Nadeln kristallisierte.

$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}$ (294.5) Ber. C 73.41 H 11.64 N 9.51 Gef. C 73.25 H 11.43 N 9.35
IR: 1625, 1515 (Amid), 1580/cm (C=N).

n-Hexyl-cyclopentyliden-amin (**6**): 42.0 g (0.5 Mol) Cyclopentanon wurden mit 50.5 g (0.5 Mol) *n*-Hexylamin nach Norton¹⁷⁾ in etwa 100 ccm siedendem Toluol unter Stickstoff umgesetzt (4 Stdn., Blaugel). Fraktionierte Destillation lieferte die Base als farbloses Öl vom Sdp.₁₂ 109–110°. Ausb. 66.9 g (80.0%). Praktisch unzersetzt destillierbar; verfärbt sich an der Luft und riecht dann nach Isonitril; enthält nach längerem Aufbewahren auch in abgeschmolzener Ampulle *n*-Hexylamin, wahrscheinlich infolge von Dimerisierung.

$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}$ (167.3) Ber. C 78.97 H 12.65 N 8.37 Gef. C 78.80 H 13.00 N 8.05
UV: λ_{max} 252 m μ (ϵ = 255).
IR: 1670/cm (C=N).

N,N'-Di-*n*-hexyl-harnstoff (**8**): Darstellung durch Umaminierung von Harnstoff mit *n*-Hexylamin¹⁹⁾. Farblose Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 74–75°. Ausb. 80%.

$\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}$ (228.4) Ber. C 68.38 H 12.36 N 12.27 Gef. C 68.32 H 12.43 N 12.25

n-Hexylisocyanat: Hergestellt nach Staab und Benz²⁰⁾. Farbloses Öl von stechend bittermandelartigem Geruch, Sdp.₇₆₀ 162–164°. Lit.²¹⁾: Sdp.₇₆₀ 163–164°.

N-*n*-Hexyl-*N'*-benzyl-harnstoff: 200 mg (1.6 mMol) *n*-Hexylisocyanat wurden mit 193 mg (1.8 mMol) Benzylamin in 10 ccm Petroläther über Nacht stehengelassen. Nach Absaugen

¹⁷⁾ D. G. Norton, V. E. Haury, F. C. Davies, L. J. Mitchell und S. A. Ballard, J. org. Chemistry **19**, 1054 (1954).

¹⁸⁾ H. Batzer, H. Holtschmidt, F. Wiloth und B. Mohr, Makromolekulare Chem. **7**, 82 (1951).

¹⁹⁾ Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. VIII, S. 151, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1952.

²⁰⁾ H. A. Staab und W. Benz, Liebigs Ann. Chem. **648**, 72 (1961).

²¹⁾ G. Schroeter, Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 3358 (1909).

des ausgefallenen Reaktionsproduktes wurde in Chloroform gelöst, mit 2 *n* HCl und Wasser ausgeschüttelt, getrocknet und eingedampft. Farblose Kristalle aus Äther, Schmp. 77–78°. Ausb. 346 mg (92%).

$C_{14}H_{22}N_2O$ (234.3) Ber. C 71.75 H 9.46 N 11.96 Gef. C 71.80 H 9.46 N 12.08

Destillative Thermolyse von 5

10–12 g 5 wurden in einem mit kurzer nicht isolierter Vigreux-Kolonne und absteigendem Kühler versehenen Kölbchen bei 10 Torr auf 210–220° erhitzt (Metallbad). Das bei 110 bis 120° übergehende farblose Öl zeigte in der Vorlage Selbsterwärmung. Nach 30–45 Min. (Destillat 6–8 g) wurde die Destillation abgebrochen. Das frische Destillat wies im IR-Spektrum die Isocyanatbande bei 2260 und die Harnstoffbanden bei 1510 und 1630/cm auf; die Isocyanatbande verschwand nach ca. 5 Stdn.

Aufarbeitung: Von Destillat und Rückstand wurde je eine Einwaage (ca. 3.0 g) sofort und 24 Stdn. nach der Destillation mit etwa 20 ccm *n* HCl unter Luftausschluß verseift (2 Stdn. bei 50° und 2 weitere Stdn. bei Raumtemperatur unter Rühren). Nach Ausschütteln mit Benzol ergab Rücktitration der wäßr. Phase mit *n* NaOH den Gehalt an *n*-Hexylamin. Ein aliquoter Teil ($\frac{3}{5}$) der auf 100 ccm aufgefüllten Benzolphase wurde eingedampft, mit kaltem Petroläther behandelt und der ausgefallene Dihexylharnstoff abgetrennt. Das eingedampfte Filtrat lieferte das Ketoamid 4. In einem weiteren Teil ($\frac{1}{5}$) der Benzollösung wurde das Cyclopentanon als Dinitrophenylhydrazon (DNP) bestimmt¹⁾; zur Reinigung wurde das in Benzol aufgenommene DNP über eine Kieselgelsäule (Woelm II) filtriert. Ergebnisse s. Tab. 1.

Reaktion zwischen *n*-Hexyl-cyclopentyliden-amin (6) und *n*-Hexylisocyanat: 418 mg (2.5 mMol) 6 wurden unter Rühren und Stickstoffspülung rasch mit 318 mg (2.5 mMol) *n*-Hexylisocyanat versetzt, wobei Selbsterwärmung eintrat. Das zähflüssiger gewordene farblose Öl wurde über die gewünschte Reaktionszeit auf 22° thermostatisiert. IR-Spektrum 1510 und 1630 (Harnstoff) und 2260/cm (Isocyanat), 90 Min. nach dem Zusammengeben.

Aufarbeitung: Nach Verseifung mit 10 ccm *n* HCl (3.5 Stdn.) unter Rühren, wobei sofort nach Säurezugabe Dihexylharnstoff ausfiel, wurde mit Benzol ausgeschüttelt, weitere Analyse entsprechend der Aufarbeitung von 5. Cyclopentanon wurde nicht quantitativ bestimmt. Ebenso wie bei 5 waren der gefundene Dihexylharnstoff und das gefundene Ketoamid 4 identisch mit authent. Proben. Ergebnisse s. Tab. 2.

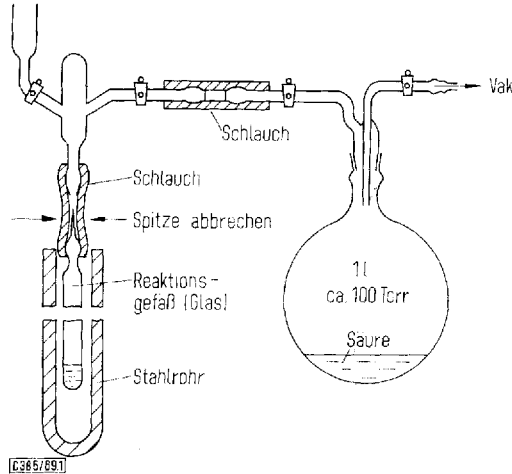
836 mg (5 mMol) 6 und 636 mg (5 mMol) *n*-Hexylisocyanat wurden wie oben 3 Stdn. auf 22° gehalten und danach 30 Min. auf 180–185° erhitzt. Nach gleicher Aufarbeitung wurden pro Mol 6 erhalten: 0.727 Mol *n*-Hexylamin; 0.097 Mol Dihexylharnstoff und 0.775 Mol 4.

Thermolyseversuche in geschlossenen Röhren

Jeweils etwa 4.0 g 5 wurden ohne Zusatz und unter Zugabe von 1 und 3 Mol *n*-Hexylamin pro Mol 5 in geschlossenen, unter Stickstoffvak. abgeschmolzenen Glasrohren (300 × 23 mm, Wandstärke 1–2 mm, Geräteglas G 20) unter Schütteln 1.5 bis 4 Stdn. lang auf Reaktionstemperatur (220°, 250°, 270°) gehalten. Wegen der z. T. beträchtlichen Druckentwicklung (NH₃) wurden die Glasrohre in mit Wasser beschickten druckfesten Stahlrohren erhitzt. Die Reaktionsprodukte waren ohne Hexylaminzugabe dunkelbraun, mit 3 Mol Hexylamin gelb gefärbt; sie enthielten bei den in Tab. 3 aufgeführten Versuchen kein Ausgangsmaterial 5 mehr.

Zur Absorption des freien NH₃ wurden die Reaktionsrohre an einer geschlossenen, mit *n* H₂SO₄ beschickten Apparatur (Abbild.) geöffnet. Nach Druckausgleich wurde das flüssigste Reaktionsprodukt an der Apparatur mit etwa 20 ccm Chloroform und überschüss. *n* H₂SO₄ versetzt, in ein Kölbchen übergeführt und unter Rühren 30 Min. bei 50° verseift. Nach Abtrennen der Chloroformphase wurden die beiden wäßr. Phasen vereinigt, alkalisiert

und die flüchtigen Basen durch Wasserdampfdestillation in vorgelegter *n* HCl aufzufangen. Im Destillat wurden die Mengen an NH_3 und *Hexylamin* durch Rücktitration mit *n* NaOH und Auswaage der Salze bestimmt. Der Destillationsrückstand enthielt die sogen. schwer flüchtigen Basen (nicht näher untersucht), deren Menge nach Alkalisieren durch Ausschüteln mit Benzol erfaßt wurde.



Apparatur zum Öffnen von Druckrohren unter quantitativer Absorption von freiem Ammoniak

Nach Eindampfen der Chloroformphase wurde der dünnstschichtchromatographisch (SiO_2) auf Ausgangsmaterial (als Ketoamid **4**) geprüfte Rückstand zur Kontrolle ausgewogen und in 25 ccm Chloroform auf eine Kieselgelsäule A (Woelm II, 400×30 mm) gegeben. Durch Eluieren mit etwa 500 ccm Chloroform ließen sich die noch verunreinigten (Ehrlich-positive Substanzen) Ketone ohne das evtl. vorhandene Ketoamid **4** abtrennen. Bei den in Tab. 3 aufgeführten Versuchen war kein Ausgangsmaterial mehr nachweisbar. Zur weiteren Reinigung wurde nochmals über eine Kieselgelsäule B (Woelm I, 400×30 mm) in Benzol (insgesamt etwa 1000 ccm) chromatographiert.

Durch weiteres Eluieren der Säule A mit etwa 500 ccm Essigester wurde eine Fraktion erhalten, in der neben unbekanntem N-haltigen Stoffen der *Dihexylharnstoff* und evtl. vorhandenes Ketoamid **4** enthalten waren. Nach Eindampfen wurde **8** durch Digerieren mit Petroläther bei 0° , Absaugen und Waschen abgetrennt und ausgewogen. Der petrolätherlösliche Anteil enthielt evtl. vorhandenes Ketoamid **4**, die unbekanntem N-haltigen Stoffe und noch etwas *Dihexylharnstoff*, dessen Menge dünnstschichtchromatographisch abgeschätzt wurde.

Mit Methanol (500- -1000 ccm) ließ sich der noch auf der Säule A verbliebene Anteil an unbekanntem ebenfalls N-haltigen Stoffen als dunkles Öl gewinnen, jedoch nicht ganz quantitativ (besonders wenn der Reaktionsansatz kein zugesetztes Hexylamin enthielt).

[385/69]